

**НОСКОВ Алексей Игоревич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ  
МАЛЫХ МОЛЕКУЛ В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

01.04.05. – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ – 2012

Работа выполнена на кафедре оптики и нанофотоники ФГАОУ ВПО “Казанский (Приволжский) федеральный университет”.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Фишман Александр Израилович

Официальные оппоненты:

Козлов Владимир Константинович, доктор физико-математических наук, профессор, Казанский Государственный Энергетический Университет, директор института электроэнергетики и электроники.

Кацюба Сергей Александрович, доктор химических наук, профессор, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научно-го центра РАН, ведущий научный сотрудник ИОФХ.

Ведущая организация: Казанский физико-технический  
Институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН

Защита состоится “19” апреля 2012 года в 14:40 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.07 при ФГАОУ ВПО “Казанский (Приволжский) федеральный университет” по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Казанского университета им. Н. И. Лобачевского по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, д. 35.

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н., профессор

Д. И. Камалова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Значительное число соединений представляют собой неупорядоченные твердотельные среды, характеризующиеся полным или частичным отсутствием порядка в расположении атомов или молекул. К ним относятся разнообразные низкомолекулярные органические стекла, композитные материалы, полимеры и многие другие вещества. Указанные материалы можно условно разделить на тела, которым структурный беспорядок присущ по природе (например, аморфные длинноцепочечные полимеры), а также стекла, которые получаются в результате быстрого замораживания жидкостей. При термодинамически неравновесном процессе охлаждения подвижность молекул и их фрагментов резко уменьшается. Как следствие, значительно увеличиваются вязкость среды и характерные времена процессов структурной релаксации, которые отвечают за внутреннюю перестройку атомов или молекул, приводящую к равновесному состоянию среды. Начиная с некоторой характерной для данного вещества температуры, называемой температурой стеклования ( $T_g$ ), типичные скорости релаксационных процессов становятся сравнимыми со скоростью охлаждения вещества. В результате молекулы не успевают занять положения, соответствующие их равновесным состояниям при данной температуре, и остаются в той неравновесной пространственной конфигурации, в которой они оказались перед резким уменьшением их подвижности [1].

Макроскопические свойства таких высоковязких веществ (например, диффузия), механизмы и скорости химических реакций, которые могут в них протекать, определяются не только их внутренним строением, но и наличием локальной подвижности. Поэтому изучение внутренней динамики твердотельных сред, в частности, разработка экспериментальных методов получения информации о микроструктуре и динамических процессах в стеклообразных средах, имеет важное фундаментальное и прикладное значение и является одним из *актуальных* направлений современной физики и материаловедения.

Эффективными методами исследования структуры молекул, молекулярной динамики, межмолекулярных взаимодействий, строения и свойств веществ яв-

ляются методы колебательной спектроскопии – инфракрасного (ИК) поглощения и комбинационного рассеяния (КР) света. Эти методы одними из первых стали активно использоваться в конформационном анализе и показали свою высокую эффективность. Данные по конформациям молекул необходимы в статистической термодинамике, при рассмотрении механизмов и скоростей химических реакций, в теории полимеров, биополимеров и т.д. Поэтому решение задач конформационного анализа является *актуальным* и представляет самостоятельный интерес.

Конформационная динамика зависит от подвижности молекул окружения и их фрагментов. Поэтому информацию о стекловании и локальной подвижности в стеклообразных веществах (матрицах) можно извлечь из анализа конформационной динамики растворенных в них соединений. Эта идея положена в основу метода конформационных зондов [2,3]. Такой подход, в частности, плодотворно используется при изучении локальной подвижности и свободного объема в полимерах [2-5].

Дополнительная информация о молекулярной подвижности в матрице может быть извлечена, если конформационный зонд способен параллельно участвовать в другом динамическом процессе, для которого необходима подвижность фрагментов матрицы другого размера (например, при самоассоциации молекул-зондов).

Вышеизложенное определяет *актуальность* расширения возможностей колебательной спектроскопии при изучении локальной подвижности в стеклообразных соединениях методом конформационных зондов.

**Целью работы** является расширение возможностей метода конформационных зондов в спектроскопических исследованиях локальной подвижности молекулярных фрагментов в стеклюющихся низкомолекулярных матрицах.

В соответствии с заданной целью были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать экспериментальную методику определения энергии образования минимального свободного объема в матрице (объема подвижной по-

лости), необходимого для перехода зонда из одной конформации в другую в органических стеклообразных веществах методом конформационных зондов.

2. Исследовать локальную подвижность и определить величину объема подвижной полости в ряде низкомолекулярных органических стеклах в широком диапазоне температур (вплоть до криогенных).

3. Экспериментально исследовать динамику комплексообразования молекул-зондов в стеклующихся матрицах в широком интервале температур и определить энтальпию образования комплексов.

4. Выполнить квантово-химические расчеты равновесных структур комплексов, их энергий и колебательных частот и интерпретировать на основе этого экспериментальные данные.

5. Экспериментально исследовать ИК и КР спектры ряда молекул, потенциально пригодных для их использования в качестве конформационных зондов, определить термодинамические параметры конформационных равновесий. Выполнить квантово-химические расчеты их структур, определить энергии устойчивых конформаций, интерпретировать колебательные спектры, выделить аналитические конформационно-чувствительные полосы.

### **Научная новизна**

1. Развита ИК спектроскопическая методика анализа локальной подвижности в стеклообразных низкомолекулярных соединениях, позволяющая определять эффективные размеры подвижных полостей и энергию их образования.

2. Впервые исследовано поведение конформационного зонда (1,2-дихлорэтана), внедренного в стеклующуюся матрицу, способного к участию в двух динамических процессах: образованию комплексов и конформационной изомеризации. Показано, что при температуре стеклования замораживается кинетика образования самоассоциатов молекул зонда, в то время как их конформационная подвижность сохраняется.

3. Экспериментально исследованы и интерпретированы колебательные спектры (ИК и КР) изопропилбензола, его дейтерированного аналога и серосодержащих гетероциклов: 1-оксо-1,3-дитиана и 1-оксо-1,3-дитиа-5,6-

бензоциклогептена. С привлечением данных квантово-химических расчетов и нормально-координатного анализа установлена структура и проанализирована конформационная подвижность этих соединений.

### **Практическая значимость работы**

Показано, что спектроскопия конформационных зондов позволяет получать детальную информацию о локальной подвижности фрагментов низкомолекулярных веществ в стеклообразном состоянии. Полученные в работе экспериментальные данные о величинах энергий активаций и температурах замораживания конформационной динамики зондов развивают представления о подвижности фрагментов молекул стеклообразных матриц.

Знание колебательных спектров и строения относительно простых шести и семичленных дитиоацеталей, исследованных в работе, представляет практическую ценность для понимания стереохимии сульфоксидов, имеющих широкий спектр применений в фармакологии и синтетической химии.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Спектроскопия конформационных зондов позволяет изучать локальную подвижность в низкомолекулярных матрицах ниже температуры стеклования.

2. 1,2-дихлорэтан в парафиновом масле и гексане образует слабые комплексы состава 1:1. Кинетика процесса комплексообразования прекращается при температуре стеклования, в то время как конформационная подвижность молекул сохраняется.

3. В молекулах 1,3-дитиан-1-оксида и 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ена существует динамическое равновесие двух конформаций; энергетически более выгодной является конформация “кресло” с экваториальным положением связи S=O.

**Достоверность результатов** обусловлена сочетанием разных экспериментальных методов исследования (ИК и КР спектроскопия, дифференциальный термический анализ) с теоретическими расчетами (квантово-химические расчеты, факторный анализ) и хорошим согласием полученных данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации были доложены на всероссийских и международных конференциях, научных школах и семинарах:

1. Международная молодежная научная школа «*Когерентная оптика и оптическая спектроскопия*», Казань (2010, 2011).
2. Международная школа-семинар по современным проблемам теоретической и математической физики «*Волга*», Казань 2006.
3. Всероссийская научная конференция «*Структура и динамика молекулярных систем*», Яльчик, Йошкар-Ола (2009, 2010).
4. VI Международная конференция «*Фундаментальные проблемы оптики*», Санкт-Петербург 2010.
5. VI Международная научная школа «*Наука и инновации*» Йошкар-Ола, 2011.

Исследования по теме диссертации поддерживались грантами:

- РФФИ № 05-03-33010, 09-03-00225-а
- Министерства образования и науки, госконтракт № 16.552.11.7008
- Ведущая научная школа (грант Президента РФ) «Взаимодействие атомов и молекул с излучением и квантово-электродинамические эффекты в спектрах излучения атомных систем» НШ-10200.2006.2, НШ-2965.2008.2, НШ-5289.2010.2.

Часть работы выполнялась в соответствии с Федеральной целевой программой "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы ГК № 02.740.11.0428.

### **Личный вклад автора**

Представленные в диссертации экспериментальные результаты были получены и обработаны непосредственно автором. Им же были выполнены нормально-координатный анализ, квантово-химические расчеты и численное мо-

делирование. Обсуждение результатов и подготовка статей проводилась совместно с соавторами.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 10 работ. Из них: 3 статьи в международном журнале, включенном в систему цитирования Web of Science, 1 статья в отечественном журнале, входящем в перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикаций основных результатов диссертации, 1 статья в трудах международной конференции и 5 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и списка основных публикаций автора. Общий объем диссертации составляет 125 страниц машинописного текста, включая 50 рисунков, 17 таблицы и список литературных ссылок из 97 наименований.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, формулируется цель и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, дается краткая характеристика содержания диссертации.

**В первой** главе диссертации детально описана экспериментальная техника для получения ИК и КР спектров образцов в различных агрегатных состояниях и при вариации температуры от +150 до -190°C.

Регистрация спектров спонтанного КР проводилась на спектрометре ДФС-52, сопряженным с персональным компьютером. Источником возбуждения служил He-Ne лазер (мощность на образце до 40 мВт). В случае сильно люминесцирующих образцов, регистрация спектров КР проводилась на фурье-спектрометре «Vertex-70» (фирма Брукер) с помощью специализированной КР приставки (Ram II) (длина волны возбуждающего излучения 1064 нм).

Регистрация ИК спектров поглощения проводилась на ИК-фурье спектрометре «Tensor-27» (фирма Брукер). Условия регистрации выбирались оптимальными в соответствии с решаемой задачей.



Низкотемпературные исследования ИК и КР спектров проводились с помощью стандартных криостатов, охлаждаемых жидким азотом.

Обработка спектров проводилась с помощью стандартного пакета программного обеспечения OPUS фурье-спектрометра «Tensor-27». В случае плохого разрешения аналитических линий использовался программный пакет PeakFit для разделения спектральных контуров на составляющие.

Квантово-химические расчеты выполнены в программе Gaussian-98 гибридным методом функционала плотности B3LYP с использованием базисных наборов 6-31G(d,p); 6-311G(d,p); 6-311++G(d,p). Для устранения различий в рассчитанных и экспериментальных значениях колебательных частот применялся метод масштабирующих множителей.

Вторая глава диссертации посвящена ИК спектроскопическому исследованию локальной подвижности в стеклюющихся низкомолекулярных соединениях методом конформационных зондов [A1, A5, A8, A9].

В качестве стеклюющихся жидкостей были исследованы парафиновое масло (ПМ), дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), изопропилбензол, а в качестве конформационных зондов использовались молекулы с разными объемами подвижных фрагментов: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), хлорциклогексан (ХЦГ), бромциклогексан (БЦГ) и 1,2-дифенилэтан (ДФЭ).

Проведены температурные исследования конформационной подвижности зондов в интервале температур 300 – 80К. Обнаружено, что конформационная динамика молекул-зондов с различными объемами подвижных фрагментов замораживается при различных температурах, в том числе и ниже температуры стеклования (таб. 1).

В качестве примера, на рис. 1 приведены экспериментальные зависимости оптических плотностей полос поглощения транс- и гош-конформаций ДХЭ и ДФЭ в координатах  $\ln(D_t/D_g)$  от  $1/T$ , растворенных в ПМ (точки). Из рисунка видно, что динамика конформационных переходов в молекулах ДХЭ и ДФЭ «замораживается» при разных температурах (см. табл. 1): для ДФЭ при температуре стеклования ПМ (200К), а для ДХЭ существенно ниже, около 170К.

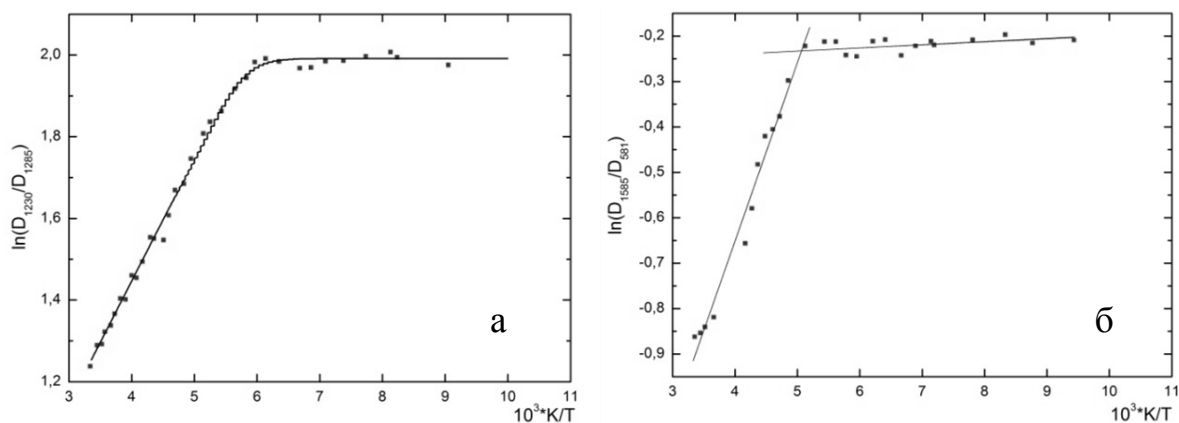


Рис. 1. Зависимость  $\ln(D_A/D_B)$  от  $1/T$  для полос поглощения транс- и гош-конформаций ДХЭ (а) и ДФЭ (б). Точки - эксперимент, сплошная линия – расчет (см. текст). Параметры теоретического расчета приведены в табл. 1.  $T_f$  для ДФЭ определена как абсцисса точки пересечения двух ветвей, аппроксимированных прямыми линиями.

Полученные данные свидетельствует о том, что ниже температуры стеклования в ПМ сохраняется локальная подвижность звеньев, при движении которых образуется объем, достаточный для смены конформации молекул-зондов ДХЭ, ХЦГ, БЦГ.

Аналогичные результаты были получены для ДОФ.

При исследовании других низкомолекулярных матриц (ДБФ, изопропилбензол) обнаружено, что конформационная подвижность всех используемых зондов замораживается при температуре стеклования.

Таблица 1. Значения разностей энтальпий конформеров  $\Delta H_0$  в вазелиновом масле, температуры замораживания конформационных переходов  $T_f$  и энергии активации образования полостей  $E^\ddagger$ .

Зонд	Аналитические полосы/см <sup>-1</sup>	$\Delta H_0$ /ккал·моль <sup>-1</sup>	$T_f$ /К	$E^\ddagger$ /ккал·моль <sup>-1</sup>
ДХЭ	1230(t)/1285(g)	0,52±0,05	171±3	12,8±0,8
	1230(t)/885 (g)	0,51±0,10	172±4	12,8±0,8
ХЦГ	511(e)/561(a)	0,49±0,08	177±5	13,1±0,8
	1215 (e)/688 (a)	0,40±0,10	165±10	12,7±1,5
БЦГ	690(e)/660(a)	0,41±0,08	177±7	13,0±0,8
	1120(e)/660(a)	0,37±0,20	168±10	13,2±1,5
ДФЭ	1030 (t)/581 (g)	0,7±0,1	195±5*	**
	1585 (t)/581 (g)	0,80±0,05	197±3	-

Объемы подвижных групп атомов в молекулах ДХЭ, ХЦГ и БЦГ близки (25-30 Å<sup>3</sup>), а объемы подвижных групп атомов в ДФЭ заметно больше (86 Å<sup>3</sup>). Из этих данных можно заключить, что при  $T_f \sim 170$ К замораживается подвижность углеводородных звеньев, объем которых составляет около 25-30 Å<sup>3</sup>. В на-

сыщенных углеводородах такими фрагментами являются боковые и концевые группы  $-(CH_2-CH_3)$ . Поэтому можно сделать вывод, что при  $T_f \sim 170K$  происходит замораживание подвижности этих (или близких им по объему) групп.

Замораживание конформационных переходов в ДХЭ, ХЦГ и БЦГ происходит в стеклообразной матрице, ниже температуры стеклования. При этих температурах процесс возникновения (или перемещения) полости соответствующего размера не связан с замораживанием кооперативной подвижности целых молекул или их крупных фрагментов, как это имеет место при стекловании вещества. Поэтому можно считать, что энергия активации образования полости в области температуры  $T_f$  существенно не меняется. Для ее оценки предлагается следующий подход.

Конформационный переход молекулы зонда может рассматриваться как мономолекулярная обратимая реакция первого порядка, константа скорости которых имеет аррениусовскую зависимость от температуры. Разбивая процесс охлаждения на изотермические участки, можно построить зависимость отношения концентраций конформеров (оптических плотностей) от температуры. Варьируя величину активационного барьера, можно добиться совпадения экспериментальной кривой с модельной.

На рис.1(а) сплошной линией показаны результаты расчета зависимости  $\ln(D_A/D_B)$  от  $1/T$ . В таблице 1 приведены величины энергии активации образования полости с объемом  $25-30 \text{ \AA}^3$ , полученные с помощью трех зондов. Среднее значение равно  $E^\ddagger = 12,9 \pm 1,1$  ккал/моль. Аналогичная величина для ДОФ составила  $11,0 \pm 1,2$  ккал/моль.

В третьей главе изучаются слабые молекулярные комплексы ДХЭ в стеклующихся низкомолекулярных матрицах [A2, A10].

Показано, что при больших концентрациях (7% и более) в ПМ, а так же в гексане при температурах ниже 223K наблюдаются признаки образования самоассоциатов ДХЭ (рис. 2, таб. 2). Возникновение дополнительных полос по-

глощения и у транс-, и у гош-конформаций (таб. 2) свидетельствует о том, что в комплексообразовании участвуют обе конформации.

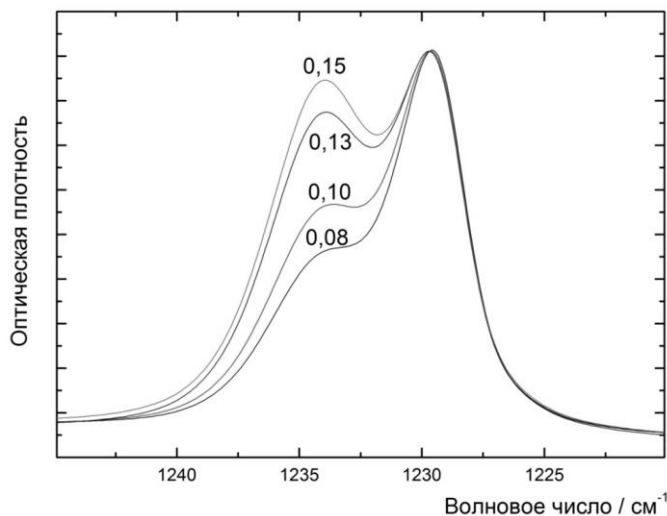


Рис. 2 Фрагменты ИК спектров ДХЭ в ПМ при различных концентрациях (рядом с кривыми указаны объемные доли). Спектры нормированы на максимум полосы  $1230\text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям  $\beta(\text{ССН})+\delta(\text{НССл})$  неассоциированных молекул транс- конформации ДХЭ.  $T = 201\text{ К}$ .

Для определения числа компонент в растворе применены методы факторного анализа. Пакет анализируемых спектров, составлялся из спектров растворов с различным содержанием ДХЭ (0,08, 0,10, 0,13 и 0,15 об. дол.) при фиксированной температуре.

Такие пакеты были составлены для температур 201, 209, 212, 217, 223 К. В этом случае изменения в спектрах, составляющих один пакет, обусловлены изменением относительных концентраций компонент смеси, а не температурными сдвигами и изменениями формы полос. Это позволяет корректно использовать методику ФА.

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные частоты мономеров и димеров ДХЭ

Расчет (без масштаб. множ.)/ см <sup>-1</sup>			Эксперимент см <sup>-1</sup>
Мономер		Димер TG	
T	G		
	649 Q(C-Cl)	644	653 661
	671 Q(C-Cl)	667	673 685
1265 β(CCH)+δ(HCCl)		1271	1230 1234

Анализировались спектральные диапазоны  $1220\text{-}1330\text{ см}^{-1}$  (колебания транс-конформации  $1230\text{ см}^{-1}$   $\beta(\text{ССН})+\delta(\text{НССл})$ ) и  $640\text{-}690\text{ см}^{-1}$  (колебания гош-конформации  $675$  и  $655\text{ см}^{-1}$  Q(C-Cl)).

Рассмотрим полученные результаты на примере анализе пакета спектров при температуре 201 К области  $1220-1330\text{ см}^{-1}$ . Набор собственных значений матрицы ковариации оказался следующим: 33.2358; 0.4894;  $2.634 \cdot 10^{-3}$ ;  $1.277 \cdot 10^{-4}$ . При добавлении к спектрам случайного шума, равного экспериментальному, последние два собственных значения изменялись более чем в два раза, а первые два оставались практически неизменными. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в анализируемом растворе содержится два основных компонента, формирующих наблюдаемый спектр. Процедура восстановления экспериментального спектра показала, что он хорошо восстанавливается по двум факторам.

Аналогичные результаты были получены при анализе спектральной области  $640-690\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, методы факторного анализа позволяют сделать вывод о том, что в растворе, кроме мономеров, существуют самоассоциаты ДХЭ одной структуры. Выше было отмечено, что в комплексообразовании принимают участие обе конформации. Анализ концентрационных зависимостей позволяет сделать вывод, что возникающий комплекс имеет структуру *TG*.

Нами исследованы ИК-фурье спектры растворов ДХЭ в ПМ при вариации температуры. На рис. 3 приведены фрагменты спектров, демонстрирующие характерные обратимые изменения при вариации температуры ( $C = 0.08$  об. дол.).

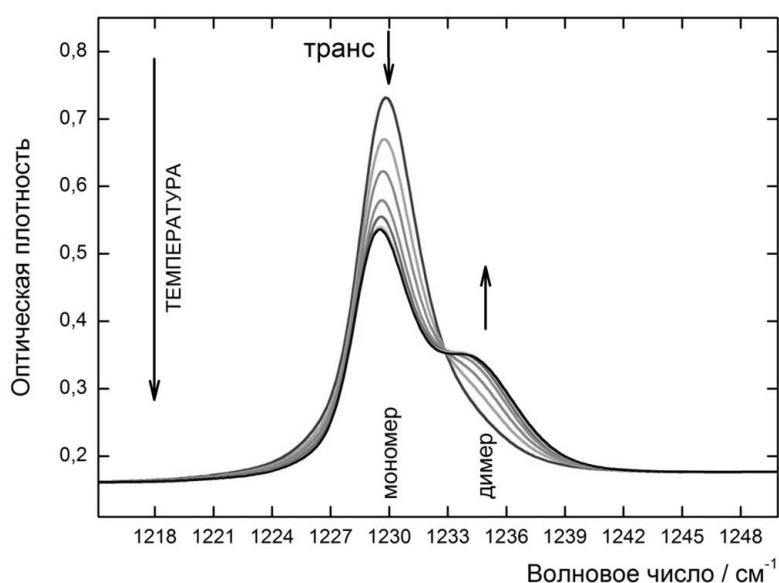


Рис. 3 Фрагменты ИК-фурье спектров раствора ДХЭ в ПМ ( $C=0.08$  об.дол.) при различных температурах в интервале от 222 до 202К.

При интерпретации температурных изменений следует учитывать два обстоятельства. Во-первых, в исследуемых растворах происходят параллельные обратимые реакции: реакция конформационной изомеризации транс-гош и реакция комплексообразования. Во-вторых, при понижении температуры раствор переходит в стеклообразное состояние.

На рис. 4 показана зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения димеров  $D_{1234}$  от температуры для раствора с концентрацией 0.13 об. дол. На этой зависимости можно выделить три участка:

- На высокотемпературном участке I обнаружить полосы поглощения димеров не удастся: в этом температурном диапазоне их концентрация мала.
- На участке II интенсивность полосы с понижением температуры резко возрастает, что свидетельствует о возникновении комплексов, и об увеличении доли димеров. Рост интенсивности наблюдается до температуры 202К, которая близка к температуре стеклования  $T_g$  ПМ.
- Ниже температуры  $T_g$  (низкотемпературная ветвь III) интенсивность полосы поглощения слабо зависит от температуры.

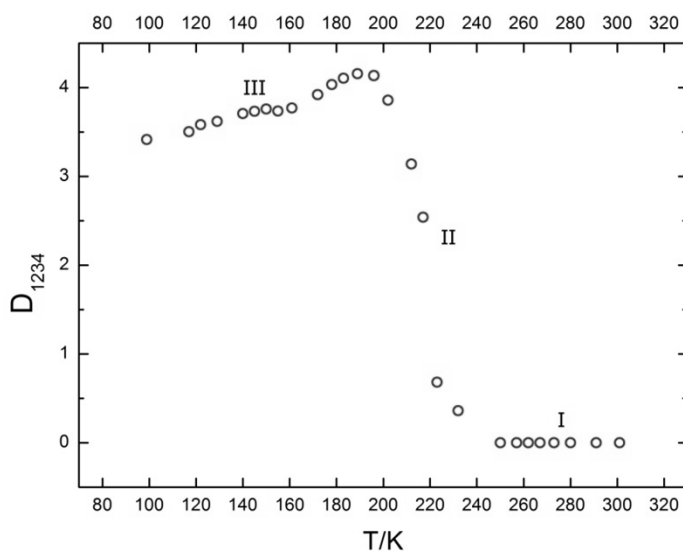


Рис. 4 Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения димеров  $D_{1234}$  от температуры.  $C=0.13$  об. дол.

Характер температурных изменений при переходе от ветви II к ветви III свидетельствует о том, что динамика комплексообразования «замораживается», и соотношение концентраций мономеров и димеров перестает меняться. Это связано с тем, что ниже температуры стеклования вязкость раствора становится высокой, и у молекул ДХЭ исчезает трансляционная подвижность. В то же время, необходимо напомнить, что ниже этой температуры у ДХЭ вплоть до температуры  $T_f = 172\text{K}$  конформационная подвижность ДХЭ сохраняется (см. гл. 2).

Обращает на себя внимание наличие в спектрах изобестической точки (рис. 3), свидетельствующей о том, что в смеси существует *только два* компонента. Этот вывод подтверждает результаты факторного анализа.

Энтальпия димеризации определена по стандартной методике из температурной зависимости константы равновесия  $K_D$ :

$$K_D = \frac{c_D}{c_t c_g} = K_0 \exp(-\Delta H_0^D / RT),$$

где  $C_t$  и  $C_g$  концентрации мономеров в транс- и гош-конформациях,  $\Delta H_0^D$  - энтальпия димеризации. Эта величина оказалась равной  $3.8 \pm 0.2$  ккал/моль.

Для более полной интерпретации экспериментальных данных и повышения достоверности формулируемых выводов нами выполнены квантово-химические расчеты димеров разного состава: *TT*, *GG* и *TG*.

Оптимизация геометрии стационарных точек на поверхности потенциальной энергии была выполнена с использованием базисного набора 6-311++G(d,p) в рамках теории функционала плотности (DFT) [6,7] на основе трехпараметрического гибридного метода Beckes с использованием корреляционного функционала B3LYP [8,9], который включает в себя как локальные так и нелокальные члены. Значения стандартных энтальпий образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ( $T=298.15$  К, давление  $p = 1$  атм) рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний, а также соответствующих термических поправок к электронной энергии. В некоторых случаях расчеты проводились с учетом BSSE [10].

Расчеты показали, что энергетически наиболее стабильным комплексом является димер, состоящий из транс- и гош-конформации ДХЭ. Энергия образования межмолекулярного комплекса вычислялась как разность оптимизированной полной энергии димера и энергий отдельных молекул, составляющих димер и оптимизированных тем же методом. Энергия образования этого комплекса составила -1,52 ккал/моль. Эта величина согласуется с экспериментально полученной нами энтальпией образования комплекса 3,8 ккал/моль.

Пространственные структуры димеров состава *TT* и *GG* оказались энергетически менее выгодными: их энергии составили -1,01 и -0,57 ккал/моль, соответственно. Их появление в растворе, вероятно, можно было бы также ожидать при более низких температурах.

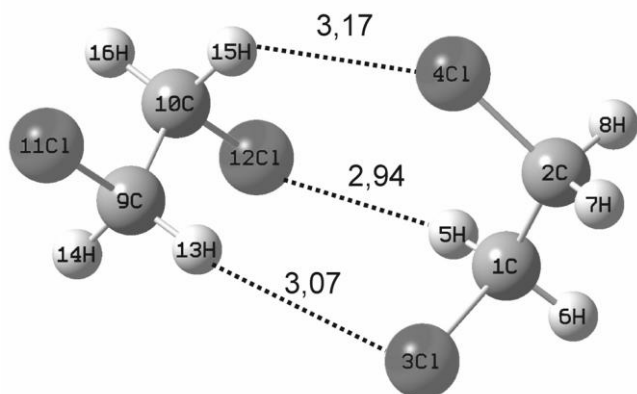


Рис.5 Равновесная структура димера *TG*

На рис. 5 изображена структура димера *TG*. Расстояния между атомами, принадлежащими разным молекулам,  $\text{Cl}_3\text{-H}_{13}$  (3,07 Å),  $\text{Cl}_{12}\text{-H}_5$  (2,94 Å) и  $\text{Cl}_4\text{-H}_{15}$  (3,17 Å) практически равны сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов. Это

свидетельствует о том, что между ними возникает слабое нековалентное взаимодействие.

В таб. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные частоты мономеров и димера *TG*. Расчет хорошо предсказывает сдвиги анализируемых частот при комплексообразовании: понижение частоты 661 до 653  $\text{см}^{-1}$  и 685 до 673  $\text{см}^{-1}$ , а также повышение частоты 1230 до 1234  $\text{см}^{-1}$ .

Колебания с частотами 661 и 685  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{Q}(\text{C-Cl})$  гош-конформации (см. таб. 2). Расчет показывает, что при переходе в комплекс электронная плотность в молекулах перераспределяется, а длина связи  $\text{C-Cl}$  увеличивается с 1,810 до 1,813 Å, что приводит к понижению частоты колебаний.

Помимо этого перераспределение электронной плотности, в результате комплексообразования, может приводить к изменению не только длин связей, но и валентных и двугранных углов. В этом случае сложно найти корреляцию между этими изменениями и направлением сдвига колебательной частоты в спектре. В частности, в форму колебаний с частотой 1230  $\text{см}^{-1}$  транс-конформации входят изменения валентных углов  $\beta(\text{CCH})$  и  $\delta(\text{HCCl})$ . При обра-



зовании в димера все эти углы изменяются, что приводит, в конечном результате, к увеличению этой частоты.

Четвертая глава посвящена исследованию колебательных спектров и структуры ряда циклических органических молекул, с целью поиска молекул, которые могут быть использованы в качестве конформационных зондов [А3, А4, А6, А7].

Структура и конформационная подвижность изопропилбензола является предметом дискуссий во многих работах. К решению данной задачи привлекались различные экспериментальные и теоретические методы, однако интерпретация полученных данных не позволяет сделать однозначного вывода о конформационном поведении этой молекулы.

Для получения дополнительной информации о структуре и колебательных спектрах изопропилбензола нами проведены экспериментальное и теоретическое изучение ИК и КР спектров и конформационного состава изопропилбензола. Для более полной и достоверной интерпретации колебательных спектров исследован также полный дейтероаналог изопропилбензол- $d_{12}$ . Для обеих молекул выполнен нормально-координатный анализ и интерпретированы их колебательные спектры.

В ряде спектральных областей расчетные спектры двух конформаций у этих молекул значительно различаются. Например, наиболее существенные изменения частот колебаний изопропилбензола при переходе от *p*-конформера к *o*-конформеру наблюдаются в областях (*p/o*): 211/203, 230/244, 458/483, 563/577, 736/720, 1055/1069, 1077/1091, 1099/1124, 1141/1154, 1315/1323 и 1326/1336  $\text{см}^{-1}$ . Для изопропилбензола- $d_{12}$  аналогичные изменения в колебательных спектрах наблюдаются в областях (*p/o*): 265/225, 282/311, 402/426, 467/426, 641/629, 868/884, 827/841, 734/728, 641/629, 467/426, 402/373, 282/311 и 265/225  $\text{см}^{-1}$ .

При понижении температуры от комнатной до 80К со скоростью  $\sim 30\text{K/мин}$  кристаллизации образца не наблюдалось. Как показали дополнитель-

ные исследования, результаты которых представлены в главе 2, в интервале температур 80-170К изопропилбензол находится в стеклообразном состоянии.

При последующем нагреве образца, при температуре около 170К, возникают изменения в ИК и КР спектрах, характерные для кристаллизации образца (назовем возникающую структуру «кристалл А»). Эта структура оказалась термодинамически устойчивой в интервале температур от 80К до температуры плавления (173К).

При изменении режима охлаждения образца (со скоростью  $\sim 0.5$  К/мин) при температуре  $\sim 160$ К возникает другая кристаллическая структура, «кристалл В». Спектры двух модификаций существенно отличаются друг от друга. «Кристалл В» оказался метастабильной кристаллической формой: при нагреве образца она необратимо переходила в «кристалл А»

Сравнительный анализ ИК и КР спектров жидкости и кристаллических образцов изопропилбензола и изопропилбензола- $d_{12}$  в областях, чувствительных к изменению конформации (эти области указаны выше), показал, что признаков существования динамического равновесия конформаций («лишних» полос и их вымораживания при кристаллизации) не обнаружено.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных спектров изопропилбензола и изопропилбензола- $d_{12}$  позволило сделать вывод, что в жидкости эти молекулы находятся в *p*-конформации (С-Н связь находится в плоскости бензольного кольца).

Два заключительных параграфа данной главы посвящены обсуждению экспериментальных и теоретических данных по исследованию колебательных спектров и структуры 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ена (I) и 1-оксо-1,3-дитиана (II).

Нами выполнен квантово-химический расчет структуры (I) в базисе 6-31G(d,p) с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP. Согласно расчетам молекула (I) имеет четыре устойчивых конформации (рис. 6).

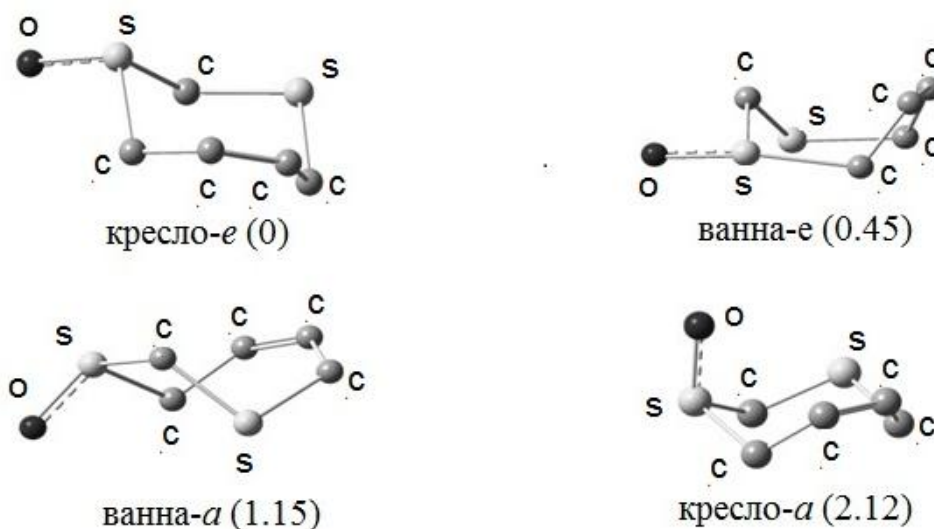


Рис. 6. Устойчивые конформации 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ена. В скобках указаны относительные энергии (в ккал/моль).

Пространственная структура этой молекулы может меняться благодаря переориентации связи  $S=O$  относительно гетероцикла, а также изменению конформации самого цикла (кресло  $\rightleftharpoons$  ванна).

Наименьшей энергией обладает конформация, в которой семичленное кольцо имеет форму кресла, а связь  $S=O$  находится в экваториальном положении (кресло-*e*). Энергия конформаций ванна-*e* и ванна-*a* на 0,45 и 1,15 ккал/моль, соответственно, выше, энергии конформации кресла-*e*. Можно ожидать, что в жидкости и растворах эти конформации (по крайней мере, ванна-*e*) будут присутствовать в заметных количествах, и их полосы поглощения могут быть обнаружены в ИК спектрах. Концентрация в жидкости и растворах молекул (I) в конформации кресло-*a* будет незначительной, поскольку ее энергия существенно выше. Это дает основание не рассматривать наличие этой конформации при интерпретации колебательного спектра.

Расчет частот и форм нормальных колебаний трех конформаций показал, что колебания, наиболее чувствительные к смене конформации, имеют частоты ниже  $950\text{ см}^{-1}$ . ИК спектр (I) хорошо интерпретируется при допущении наличия в жидкой фазе динамического равновесия смеси двух конформаций кресло-*e* и ванна-*e*.

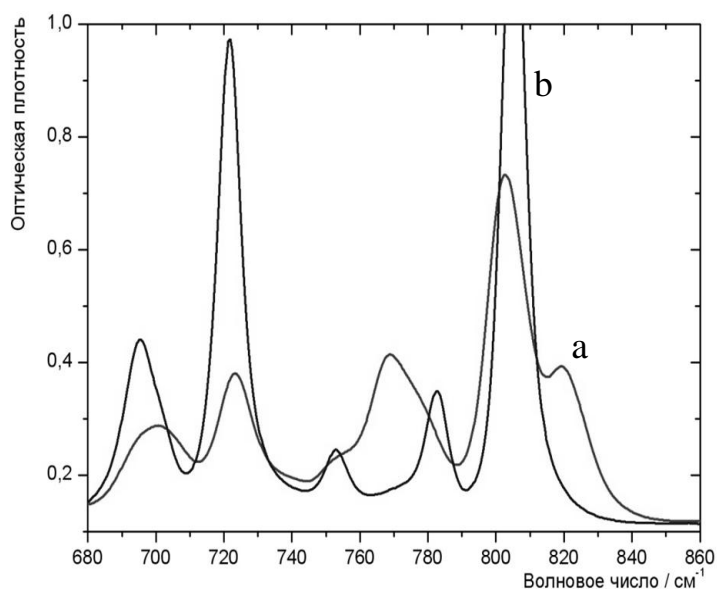


Рис.7. Фрагмент ИК спектров 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ена: а–жидкость, б–кристалл

На рис. 7 представлены фрагменты ИК спектров (I) в кристаллическом и жидком состояниях. Обнаружено вымораживание ряда полос поглощения: 482, 612, 644, 769, 819, 948  $\text{см}^{-1}$ . Они отнесены к кон-

формации ванна-е, исчезающей при кристаллизации.

Спектральных признаков наличия третьей конформации не обнаружено.

Разность энтальпий конформаций  $\Delta H_0$  была определена по температурной зависимости интегральных интенсивностей полос 482  $\text{см}^{-1}$  и 448  $\text{см}^{-1}$  в расплаве в интервале температур от 305 до 341К. Разность энтальпий между конформациями кресло-е и ванной-е составила  $\Delta H_0 = 400 \pm 100$  кал/моль в пользу конформации кресло-е. Это значение хорошо согласуется с расчетными данными.

Согласно *ab initio* расчетам (II) наиболее устойчивыми конформациями являются кресло-е и кресло-а, причем первая из них на 0.9 ккал/моль энергетически более предпочтительна.

Нами зарегистрированы ИК-фурье спектры (II) в жидком (расплав), кристаллическом состояниях и растворе (в ацетоне- $d_6$ ), а также спектр КР кристаллической фазы.

Различные режимы охлаждения и нагревания расплава (пленки между пластинками из KBr) позволили обнаружить две полиморфных модификации, существенно отличающиеся по колебательным спектрам. Основные отличия в спектрах двух кристаллических форм наблюдались в области 400-500, 670-850, 1000-1100  $\text{см}^{-1}$ .

При переходе (II) из жидкого состояния в кристаллическое в ИК спектрах наблюдается исчезновение следующих полос поглощения: 419, 528, 605, 632,

809, 1001, 1087, 1374, 1409  $\text{см}^{-1}$ . Упрощение колебательного спектра свидетельствует о том, что в жидком состоянии существует динамическое равновесие нескольких конформаций.

Выполненный расчет частот и форм нормальных колебаний [11] показал, что колебательный спектр хорошо интерпретируется в предположении, что в жидкой фазе (II) существует равновесие двух конформаций кресло-*a* и кресло-*e*. Все исчезающие при кристаллизации полосы могут быть надежно отнесены к конформации кресло-*a*, исчезающей при кристаллизации.

Разность энтальпий конформаций была определена по температурной зависимости интегральных интенсивностей ИК полос поглощения 632 (кресло-*a*) и 644  $\text{см}^{-1}$  (кресло-*e*) (в дейтероацетоне, концентрация раствора  $C = 0.3 \div 0.2$  моль/л, температурном диапазоне от 300 до 180K). Эта величина составила  $\Delta H_0 = 380 \pm 40$  кал/моль в пользу конформации кресло-*e*.

### **Основные результаты и выводы**

1. Установлено, что в парафиновом масле и диоктилфталате ниже температуры стеклования сохраняется конформационная подвижность звеньев и концевых групп, ван-дер-вальсовы объемы которых сравнимы с объемами подвижных фрагментов молекул-зондов 1,2- дихлорэтана (ДХЭ), хлор- и бромциклогексана (ХЦГ и БЦГ, соответственно). В дибутилфталате и изопропилбензоле ниже температуры стеклования релаксационных переходов, связанных с изменением конформационной подвижности фрагментов такого размера, не обнаружено.
2. Предложена методика определения по колебательным спектрам конформационных зондов энергии активации образования полости в стеклообразной матрице. Для полостей с объемом около  $30\text{\AA}^3$ , эта величина составила  $12.9 \pm 1.1$  и  $11.0 \pm 1.2$  ккал/моль в парафиновом масле и диоктилфталате, соответственно.
3. Исследованы ИК спектры растворов ДХЭ в парафиновом масле (ПМ) в интервале концентраций от 0,07 до 0,15 об.дол. при различных температурах. Обнаружено, что в области температур от  $\sim 220\text{K}$  до температуры стеклова-

ния наблюдается динамическое равновесие свободных и самоассоциированных молекул ДХЭ. На основе анализа экспериментальных данных с привлечением методов факторного анализа показано, что образуются димеры, в состав которых входят транс- и гош-конформации. Установлено, что при температуре стеклования ПМ реакция комплексообразования прекращается, в то время как конформационная динамика в молекулах ДХЭ сохраняется. Энергия связи комплекса составляет  $3.8 \pm 0.2$  ккал/моль.

4. Выполнен квантово-химический расчет пространственных структур устойчивых димеров, определены их энергии и рассчитаны колебательные спектры.
5. Методами ИК и КР спектроскопии, квантовой химии и нормально-координатного анализа установлена структура 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ена, 1-оксо-1,3-дитиана. Показано, что в жидкости и растворах в 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-ене существует динамическое равновесие конформаций кресло-*e* и ванна-*e*, а в 1-оксо-1,3-дитиана – равновесие кресло-*a* и кресло-*e*. Определены разности энтальпий конформаций. Интерпретированы их колебательные спектры.
6. Выполнен нормально-координатный анализ и интерпретированы колебательные спектры изопропилбензола и изопропилбензола-*d*<sub>12</sub>. Показано, что молекулы изопропилбензола существуют в одной *p*-конформации.

#### **Публикации по теме диссертации**

- [A1]. Fishman, A. I. Conformational mobility of small molecules in glass-forming solutions studied by FTIR spectroscopy / A. I. Fishman, A. I. Noskov, A. A. Stolov // Spectrochim. Acta, 2012. – V.91 – P. 184-191.
- [A2]. Носков, А.И. Исследование молекулярных комплексов 1,2-дихлорэтана в стеклующейся матрице / А. И. Носков, А. И. Фишман, Р. М. Аминова, Р. А. Скочиков // Вестник Казанского Технологического Университета, 2012. – №1. – С. 11-15.
- [A3]. Noskov, A.I. The vibrational spectra and structure of isopropylbenzene / A. I. Noskov, A. B. Remizov, A. I. Fishman, D. V. Chachkov // Spectrochimica Acta Part A, 2008. - V.71. – P. 1128-1133.
- [A4]. Noskov, A. I. The vibrational spectra of 1,3-dithiane-1-oxide and 1,3-dithia-1-oxocyclohept-5-ene / A. I. Noskov, A. I. Fishman, A. N. Galjautdinova, E. N. Klimovitskii // Spectrochimica Acta Part A, 2010. - V.77. – P. 6-10.

- [A5]. Носков, А. И. Исследование стеклования низкомолекулярных веществ по ИК-фурье спектрам конформационных зондов / Научная школа «Наука и инновации - 2011». – Труды - Йошкар-Ола – 2011 – С. 187-193.
- [A6]. Носков, А. И. Колебательные спектры изопропилбензола / А. И. Носков // Международные чтения по современным проблемам теоретической и математической физике «Петровские чтения, Волга XVII». - Тез. докл. - Казань – 2006. – С. 57.
- [A7]. Носков, А. И. Колебательные спектры и строение гетероциклических соединений содержащих сульфоксидную группу / А. И. Носков, А. Н. Галяутдинова, Е. Н. Климовицкий, А. И. Фишман // Всероссийская научная конференция «Структура и динамика молекулярных систем». - Тез. докл. – Яльчик, Йошкар-Ола – 2009. - С. 162.
- [A8]. Носков, А. И. ИК-спектроскопическое исследование конформационной динамики зондов в вазелиновом масле / А. И. Носков, А. И. Фишман // Всероссийская научная конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Тез. докл. - Яльчик, Йошкар-Ола – 2010. С. 149.
- [A9]. Носков, А. И. Исследование конформационной подвижности зондов в вазелиновом масле / А. И. Носков, А. И. Фишман // VI Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» «ФПО – 2010». - Тез. докл. - Санкт-Петербург – 2010. - С. 253.
- [A10]. Носков, А. И. Исследование конформационной динамики 1,2-дихлорэтана в стеклюющихся низкомолекулярных матрицах при высоких концентрациях / А. И. Носков, А. И. Фишман // Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и спектроскопия». - Тез. докл. – Казань – 2011

### **Список цитируемой литературы.**

- [1] Шека, Е. Ф. Спектроскопия аморфных веществ с молекулярной структурой / Е. Ф. Шека // УФН, 1990. – Т. 160, №2. – С. 263–298.
- [2] Гусева, С. Ю. Исследование стеклюющихся жидкостей по ИК спектрам растворенных в них веществ / С. Ю. Гусева, Э. Згадзай, А. Б. Ремизов, А. А. Столов, А. И. Фишман // ЖФХ, 1986 – Т. 60, №12. С. 3097-3100.
- [3] Fishman, A. I. Conformational Equilibria and the Glass Transition / A. I. Fishman, S. Yu. Guseva, A. B. Remizov, A. A. Stolov, O. E. Zgadzai // Spectrochim. Acta – 1986. – V. 42A, №11. – P. 1247-1253.
- [4] Stolov, A. A. Small conformationally mobile molecules as probes for molecular mobility in glassy polymers / A. A. Stolov, D. I. Kamalova, A. B. Remizov, O. E. Zgadzai // Polymer – 1984. – V. 35, №12 – P. 2591-2594.
- [5] Камалова, Д. И. Конформационные зонды в изучении локальной подвижности полимеров / Д. И. Камалова, А. Б. Ремизов, М. Х. Салахов // М.: Физматкнига, 2008. – С. 160.
- [6] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B, 1964. – V. 136. – P. B864-B871.

- [7] Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev. A*, 1965. – V. 140, №4A. – P. A1133–A1138.
- [8] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.*, 1993 – V. 98. – P. 5648-5652.
- [9] Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V.98, №2. – P. 1372.
- [10] Boys, S. F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S. F. Boys, F. Bernardi // *Mol.Phys.*, 1970. – V. 19, №4. – P. 553-566.
- [11] Айсина, Ю. А. Колебательные спектры и конформационная динамика 1,3-дитиа-1-оксоциклогепт-5-енов / Ю. А. Айсина, В. В. Гаврилов, А. Н. Галяутдинова, А. И. Фишман // XIV-ая Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». – Тезисы докладов. – Йошкар-Ола, Уфа, Казань, Москва. – 2007. – С. 9.